

ВОДОРОЗЧИННІ ПОХІДНІ 4-МОРФОЛІНОНАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ. СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ

Дістанов В.Б., Мироненко Л.С., Бондарєв В.В., Васильєва В.О.,

Дзьобань Т.В., Голубенко Є.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

distanov@ukr.net

В багатьох випадках для практичного використання органічних люмінофорів необхідно придати їм розчинність в водному середовищі. Водорозчинні органічні люмінофори застосовуються в якості флуоресцентних зондів в медико-біологічних дослідженнях [1-3], для забарвлення поліетилену, поліакрилонітрильних, поліамідних і деяких інших синтетичних матеріалів [4-6], в якості компонентів індикаторної рідини в люмінесцентній дефектоскопії [7-8], та інших областях науки і техніки. Розчинність у воді зазвичай досягається введенням в молекулу сульфо-, карбокси-, гідрокси- або метилольних груп. Однак введення таких замісників пов'язано з труднощами в синтетичному плані, так як виділення таких сполук в чистому вигляді спряжено з серйозними проблемами.

Угрупування, які надають розчинність сполукам в воді доволі часто призводять до суттєвих змін спектрально-люмінесцентних властивостей люмінофорів, а саме знижують квантовий вихід фотолюмінесценції (а іноді приводять до її повного гасіння). В залежності від електронної природи і місця входження замісника в структуру молекули, максимум люмінесценції зсувається як в короткохвильову, так і в довгохвильову зону.

Одним з шляхів отримання водорозчинних азотвміщуючих люмінофорів є перетворення їх в четвертинні солі шляхом кватернізації атому азоту діалкілсульфатом, галоїдалкілом та іншими алкілюючими агентами.

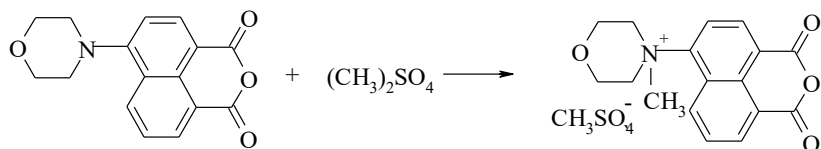
В результаті цього отримуються катіонні барвники. При цьому досить широке застосування знайшли кватернізовані заміщенні нафтоїленбензімідазолу [6-7]. Спосіб їх отримання порівняно простий, продукти, які отримуються, синтетично доступні.

Метою даної роботи є синтез нових водорозчинних люмінофорів з високим квантовим виходом і розширення області люмінесценції кватернізованих похідних нафталенової кислоти.

В киплячому алкілюючому агенті реакція протікає швидко, виходи цільових продуктів, вираховуючи на вихідний компонент досягають 65-70 %. Для очистки отриманих продуктів достатньо однієї кристалізації з води. Більшість кватернізованих нафтоїленбензімідазолів інтенсивно флуоресціюють під впливом УФ-світла, як в водних розчинах, так і в кристалічному стані.

Як показали наші дослідження, кватернізацію може зазнавати не тільки атом азоту, який знаходиться в імідазольному циклі нафтоїленбензімідазолу, але і атом азоту діалкіламіногрупи, зокрема, морфолінового циклу, який введений в нафталінове кільце. Як відомо, реакція краще протікає в присутності розчинника, так як при цьому утворюються більш м'які умови її протікання і знижується розхід алкілюючого агента. В якості розчинника нами був вибраний толуол, який не вступає в реакцію з алкілюючим агентом. Окрім того, нерозчинна в ньому четвертинна сіль випадає в осад. Кип'ятінням 4-морфолінонафталенового ангідриду і його похідних з диметилсульфатом в толуолі на протязі 2-3 годин нами отриманий ряд водорозчинних органічних люмінофорів, які люмінесціюють в більш довгохвильовій ділянці спектру в порівнянні з багатьма відомими аналогічними сполуками цього класу люмінофорів.

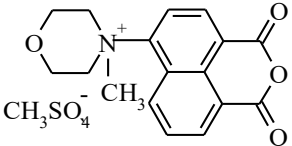
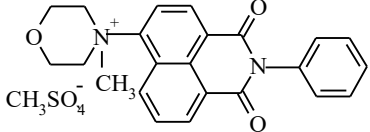
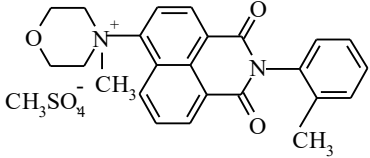
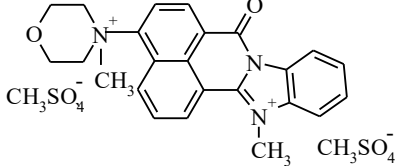
Реакції (на прикладі взаємодії 4-морфолінонафталенового ангідриду з диметилсульфатом) протікали за наступною схемою:



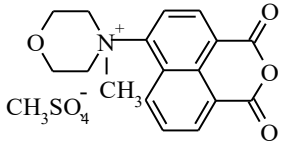
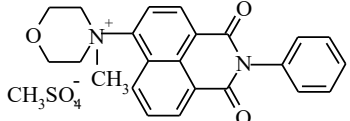
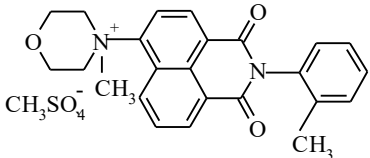
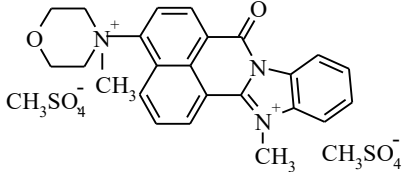
Хід протікання реакції і ступінь чистоти отриманих продуктів контролювались за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках «Sikufol UV-284» (елюент – ацетон).

Структура отриманих барвників була підтверджена даними елементного аналізу на азот і сірку (таблиця 1), а також результатами УФ-спектроскопії (таблиця 2), які наведені нижче.

Таблиця 1 - Дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Елементний аналіз				
	Знайдено, %		Брутто-формула	Розраховано, %	
	N	S		N	S
	3.28; 3.24	7.79; 7.94	C ₁₈ H ₁₅ O ₈ NS	3.45	7.90
	5.55; 5.69	6.41; 6.54	C ₂₄ H ₂₀ O ₇ N ₂ S	5.83	6.66
	5.49; 5.57	6.39; 6.42	C ₂₅ H ₂₂ O ₇ N ₂ S	5.66	6.47
	7.03; 6.83	10.37; 10.49	C ₂₆ H ₂₅ O ₁₀ N ₃ S ₂	6.96	10.61

Таблиця 2 - Спектральні характеристики синтезованих сполук в воді

Сполука	Поглинання	
	$\lambda_{\text{макс. погл.}}, \text{нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
	400	1.65
	395	1.73
	395	1.56
	420	1.98

Спектри поглинання синтезованих кватернізованих похідних 4-морфолінонафталевого ангідриду, нафталіміду і нафтоіленбензімідазолу в воді виміряні на спектрофотометрі "Specord M-40" в односантиметровій кюветі при концентрації розчину 10^{-5} моль/л.

З аналізу спектральних характеристик отриманих кватернізованих похідних 4-морфолінонафталевої кислоти виходить, що їх максимума поглинання знаходяться в більш довгохвильовій області спектру ніж вихідні продукти (4-морфолінонафталевий ангідрид, 4-морфоліно-N-фенілнафталімід, 4(5)-морфоліно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазол, відповідно).

При взаємодії 4-морфолінонафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном можливо утворення двох ізомерів, розділення яких спряжено з великими труднощами, то отриманий нами продукт кватернізації 4(5)-морфоліно-1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазолу диметилсульфатом є сумішшю речовин, які близькі за оптичними властивостями.

Як показали наші попередні дослідження, синтезовані водорозчинні похідні 4-морфолінонафталевої кислоти мають інтенсивну люмінесценцію в водному середовищі, на ділянці 510-540 нм.

Висновки.

В результаті виконання даної роботи синтезовані нові органічні люмінофори на основі похідних нафталевої кислоти, які мають інтенсивну жовту люмінесценцію в водних та водно-спиртових розчинах, а також в кристалічному стані. Це дає можливість їх використання в якості барвників для полікапроамідних волокон.

1. Ромоданова Э. А., Гаврик В. А. и др. Изменение конформации САЧ под влиянием замораживания и лазерного излучения по данным флуоресценции производного нафталевой кислоты // Проблемы криобиологии. – Харьков. – 2000. – № 3. – С. 28-32.

2. Дістанов В. Б., Берданова В. Ф., Шаповалов В. А., Назарова О. С. Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно активних речовин. 1. Синтез похідних 4-морфолінонафталіміду // Вісник фармації. – 1999. – № 1 (19). – С. 17-20

3. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження похідних карбонових кислот – потенційних біологічно-активних речовин. 2. Дослідження біологічної активності деяких похідних 4-морфолінонафталіміду в якості флуоресцентних зондів / Дістанов В.Б., Рошаль А.Д., Дюбко Т.С., Фалалєєва Т.В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – С. 22-28.

4. Distanov V.B., Berdanova V.F. etc. An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres / Dyes and Pigments. – 2001. – Vol. 48. – P. 159-163

5. В.Б. Дістанов, Т.В. Фалалєєва, Л.С. Мироненко Дневные флуоресцентные пигменты на основе меламинотолуолсульфамидформальдегидного олигомера для эмалевых красок // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків. – 2016. – № 29 (1201) – С. 76-80

6. Сальвицкая Л. Н., Остис Л. Л., Шевченко Э. А. Люминесцентные красители для полиэтилена // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков. – 1975. – Вып. 4. – С. 21-22.

7. А. с. СССР № 493495. Жидкость для контроля герметичности // Малкес Л. Я., Шевченко Э. А. и др. – 1975. – Б. И. № 44. – С. 62.

8. А. с. 1384000 СССР. Пенетрант для люминесцентной дефектоскопии // Л. Я. Малкес, Э. А. Шевченко, В. Б. Дістанов и др. – 1987. – Бюл. № 9.